

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-190825

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月28日

G 01 K 11/06

C-7269-2F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 温度指示シートセット

⑯ 特 願 昭59-45986

⑰ 出 願 昭59(1984)3月10日

⑱ 発 明 者	中 井	誠	檀原市土橋町169-11
⑲ 発 明 者	小 野	友 義	大阪市南区谷町7-1-25
⑳ 発 明 者	高 原	一 郎	八尾市八尾木北5-107
㉑ 出 願 人	松本興産株式会社		八尾市茨川町2丁目1番3号
㉒ 代 理 人	弁理士 青 山 葆		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

温度指示シートセット

2. 特許請求の範囲

1. (i) 所定温度で溶融する成分(A)、

(ii) 成分(A)と接触して変色を起こす物質(B)、

(iii) 成分(A)を透過させることのできる隔膜(4)および

(iv) 成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)

を2枚以上のシートに配置するシートの組み合わせであって、層(7)の一方の側に使用時に成分(A)と物質(B)とが隔膜(4)を介して配置される温度指示シートセット。

2. 所定温度で溶融する成分(A)が発色剤(1)とワックス状物質(2)を含み物質(B)がその変色剤(3)を含む第1項記載の温度指示シートセット

3. 所定温度で溶融する成分(A)が変色剤(3)とワックス状物質(2)を含み、物質(B)が発色剤

(1)を含む第1項記載の温度指示シートセット。

4. 物質(B)が発色剤(1)と変色剤(3)とで発色した物質を含み、成分(A)がワックス状物質(2)と上記発色した物質を消色させる成分を含む第1項記載の温度指示シートセット。

5. 発色剤(1)が電子供与性呈色性有機化合物であり、変色剤(3)がフェノール性水酸基を有する化合物、有機カルボン酸、無機固体酸である第2項から第4項いずれかに記載の温度指示シートセット。

6. 発色剤(1)が鉄化合物、変色剤(3)がフェノール性水酸基を有する多価ヒドロキシ化合物である第2項から第4項いずれかに記載の温度指示シートセット。

7. ワックス状物質が融点20℃以下の高級アルコール、多価アルコール、エステル類、ポリアルキレングリコール類、アミン類、エーテル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、有機カルボン酸類からなる群から選ばれた第2項から第4項いずれかに記載の温度指示シートセット。

8. シート[I]が隔膜の片面に成分(A)の層、他の面に物質(B)の層と接着するための接着層を有する前項いずれかに記載の温度指示シートセット。

9. シート[I]の隔膜が接着層を兼ねる第1項から第7項いずれかに記載の温度指示シートセット。

10. 隔膜が紙、プラスチックフィルム、不織布から選ばれた第1項から第8項いずれかに記載の温度指示シートセット。

11. シート[I]が接着層を有さず、物質(B)の層自体またはその上に接着層を有する第1項から第7項記載の温度指示シートセット。

12. シート[II]が被検物への接着層を有する前項いずれかに記載の温度指示シートセット。

13. 不透過層(7)がプラスチックフィルム、樹脂含浸紙、樹脂含浸不織布、樹脂薄膜から選ばれた前項いずれかに記載の温度指示シートセット。

14. (i) 所定温度で溶融する成分(A)と溶融した成分(A)を透過することのできる隔膜を有す

るシート[I]および(ii)成分(A)と接触して変色を生じさせる物質(B)と成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)を有するシート[II]の組であって、使用時成分(A)と物質(B)が隔膜を介して不透過層(7)の一方の側に配置される前項いずれかに記載の温度指示シートセット。

15. (i)成分(A)と接触して変色を生じさせる物質(B)と溶融した成分(A)を透過することのできる隔膜を備えたシート[II']および(ii)所定温度で溶融する成分(A)と成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)を有するシート[I']の組であって、使用時成分(A)と物質(B)とが隔膜を介して不透過層(7)の一方の側に配置される第1項から第13項いずれかに記載の温度指示シートセット。

3. 発明の詳細な説明

本発明は温度指示シートセットに関する。

冷凍食品等低温保存品は通常、一旦所定温度以上の環境にさらされると変質するが、変質したものを再び低温保存すると外観上未変質のものと区別できなくなる場合がある。低温保存品の販売ル

ート上での管理不備等にもとづく変質を事前にチェックし、変質のない商品を安心して消費者に供給するには、低温保存品が途中で所定温度以上にさらされていないことを容易に判断しうることが必要である。

本発明の目的は、その温度表示具を提供することにより、低温保存品に直接貼付するか、包装に挿入または貼付することにより、低温保存品が所定温度以上の温度にさらされた場合に、その温度と時間とに依存して変色する温度指示シートに関する。

従来、熱変色材料としては、変色温度範囲および色の種類が制限される金属錯塩結晶または液晶に代って、電子供与性呈色性有機化合物、電子受容性有機化合物およびアルコール類、エステル類などからなる熱変色性組成物、あるいは電子受容性変色性有機化合物、電子供与性有機窒素化合物およびアルコール類、エステル類などからなる熱変色性組成物などが提案され、 -100°C から 200°C 以上の広い温度範囲にわたって変色温度範

囲および色の種類を自由に選択することが可能であるが、本発明の目的とするように、温度と時間とに依存して変色する組成物を提供するには至っていない。

また、電子供与性呈色性有機化合物と電子受容性化合物との組合せからなる熱変色性組成物において、成分の1つを微小カプセルに内包し所定の温度に所定の時間加熱して、上記微小カプセルを破壊することにより変色性が時間と温度の二項目に依存する熱積算型熱変色性組成物も提案されているが、この場合は、常温以上の温度に加熱することにより微小カプセルが破壊され、変色する組成物であって、本発明の目的とするような低温保存品には適用できない。低温での温度表示具としては凍結ブラインの融解時の形状変化または色調変化(色素を併用)を検知する方法が提案されているが、この場合は管理できる温度が 0°C 以下であり、また、温度と時間とに依存しての変化が検知できないため、 0°C 以上をも含む一般低温保存品の管理を目的とする本発明には適さない。

本発明者らは先に所定温度で溶融する成分(A)と成分(A)と接触して変色を生じさせる物質(B)をそれぞれ別のシート上に有し、使用時、成分(A)と物質(B)とが、溶融した成分(A)を透過する隔膜を介して配置される温度指示シートセットを発明し、特許出願した(特願昭58-163755号)。この方法では成分(A)と物質(B)は別々に保存されるため、保存温度が高い場合でも変色することがない。また隔膜を設けることによって変色時間を調整することができる。

しかしながら、この温度指示シートセットを低温保存物に貼付し、変色温度に放置した場合でも、変色が明瞭に表われない場合がある。本発明者らはその原因を究明するうち、成分(A)が溶融したとき、低温保存物に貼付するために用いた接着層(6)中に拡散し、物質(B)との接触が不十分となるためであり、この接着剤と成分(A)または物質(B)との間に溶融した成分(A)を透過しない膜を介在させることにより極めて明瞭な変色が得られることを究明した。

(A)が溶融したときこれを透過し得る隔膜(4)上に塗布されるシート[I]と、成分(A)と接触して変色する物質(B)と溶融した成分(A)および物質(B)を透過しない不透過層(7)および接着層(6)を有するシート[II]から構成されている。

本明細書において、ワックス状物質(2)とは使用温度、即ちシートを冷凍食品等に貼付して低温保存しているとき、ワックス状である物質を意味し、常温でワックス状であることを意味しない。

シート[I]はさらにシート[II]上の物質(B)を含む層と接着するための接着剤の層(5)を備えていてもよい。この接着剤の層(5)は必ずしも必要ではなく、隔壁(4)が自体接着性を有するか、あるいはシート[II]の物質(B)の層自体が接着性であってもよく、あるいはその上に接着剤層を有していてもよい。

不透過層(7)は物質(B)の層と接着層(6)の間に設けられている。

隔膜(4)は透明であっても不透明であってもよい。透明な場合は、シート[I]の隔膜の反対面に

即ち、本発明は(i) 所定温度で溶融する成分(A)、(ii) 成分(A)と接触して変色を起こす物質(B)、(iii) 成分(A)を透過させることのできる隔膜(4)および(iv) 成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)を2枚以上のシートに配置するシートの組み合わせであって、層(7)の一方の側に使用時に成分(A)と物質(B)とが隔膜(4)を介して配置される温度指示シートセットに関する。

本発明温度指示シートセットの基本的構成を第1図から第6図にもとづいて説明する。

第1図から第3図は(i) 所定温度で溶融する成分(A)と溶融した成分(A)を透過することのできる隔膜を有するシート[I]および(ii) 成分(A)と接触して変色を生じさせる物質(B)と成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)を有するシート[II]の組であって、使用時成分(A)と物質(B)が隔膜を介して不透過層(7)の一方の側に配置される温度指示シートセットの態様を示す。

第1図は所定温度で溶融する成分(A)が発色剤(1)とワックス状物質(2)を含み、これが、成分

接着層(6)を不透過層を介して塗布してもよい。この態様は成分(A)が被検物により近く、変色が表面部で観察し得るため、特に好適なものである。

第1図の態様において、変色をより明瞭に確認できるように、隔膜を透明にし、不透過層を白色にしてもよい。この様な態様も本発明の技術的範囲に包含される。

第1図に示すごとく、本発明シートは成分(A)と物質(B)(第1図では変色剤(3))とが別々のシートとして製造および保存されているため、成分(A)の融点以上の温度に保存されても変色を生ずるおそれがない。

シート[II]を冷凍食品等温度管理を要する被検物上に貼付し、それが所定温度以下に冷却した後シート[I]をその上に貼りつける。シート[I]にはロット・ナンバー等必要な情報を予め捺印しておいてもよい。冷凍食品等が所定温度以上になるとワックス状物質(2)は溶融して、この中に溶解または分散した発色剤(1)がワックス状物質と共に隔膜(4)を透過拡散して反対面にある変色剤(3)

)と接触して変色する。この際、隔膜の厚さ、孔の大きさ等を適当に調整することにより、ワックス状物質(2)と発色剤(1)の透過拡散時間を所望の時間に調整することが可能である。

第2図は所定温度で溶融する成分(A)が変色剤(3)とワックス状物質(2)を含み、これが隔膜(4)上に塗布され、シート[II]の物質(B)の層に不透過層(7)を介して接着層(6)が設けてある。この場合も第1図で述べたごとく、種々の変形が考えられるが基本的な考え方は第1図で説明したのと異ならない。

第3図は所定温度で溶融する成分(A)がワックス状物質(2)またはそれにアルコール等適当な消色成分を配合したものであり、これを隔膜(4)の片面に塗布してシート[I]を形成している。成分(A)と接触して変色を起す物質(B)は発色剤(1)と変色剤(3)とから構成されている。この態様は消色成分として適当なものが存する場合(例えば酸で呈色したロイコ染料(物質(B))とアルコール(消色成分:成分(A)))にのみとり得る形態であ

る。従ってシート[II]はすでに発色した状態で冷凍食品等に貼付される。被検物が所定温度以下に下った後、シート[I]を[II]上に貼付する。

第4図から第6図は(i)成分(A)と接触して変色を生じさせる物質(B)と溶融した成分(A)を透過することのできる隔膜を備えたシート[II']および(ii)所定温度で溶融する成分(A)と成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)を有するシート[I']の組であって、使用時成分(A)と物質(B)とが隔膜を介して不透過層(7)の一方の側に配置される温度指示シートセットの典型的な例を示す。これらは第1図から第3図と反対に隔膜(4)上に物質(B)の層を設けたシート[II']と成分(A)の層および不透過層(7)を有するシート[I']からなる温度指示シートセットを示す。これらの態様は所定温度で溶融する成分(A)が被検物により近い部分に配置でき、かつ変色が表面で生ずるので肉視判断をする上で都合がよく、しかも、隔膜(4)として不透明シートの使用が可能である上、これに白色シートを使用すれば、隔膜が変色

を明瞭にする効果をもたらすため好ましい。

第4図は隔膜(4)上に発色剤(3)(物質(B))を有するシート[II']とワックス状物質(2)と発色剤(1)(成分(A))の層に不透過層(7)を介して接着層(6)を設けたシート[I']とから構成されている。

第5図は隔膜(4)上に発色剤(1)(物質(B))を有するシート[II']とワックス状物質(2)と変色剤(3)(成分(A))の層に不透過層(7)を介して接着層(6)を設けたシート[I']とから構成されている。

第6図は隔膜(4)上に発色剤(1)と変色剤(3)とで発色した層(物質(B))を有するシート[II']とワックス状物質(2)(成分(A))の層に不透過層(7)を介して接着層(6)を設けたシート[I']とから構成されている。

いずれも第1図で示したとき種々の変形があり、要請される条件に応じて適宜変更して使用すればよい。

上記態様において、成分(A)または物質(B)の

層と積層した隔膜に物質(B)または成分(A)をそれぞれ積層し、系全体を所定温度範囲内に保存した場合には該シート上には特に変化は起らないが、系が成分(A)の溶融温度以上の温度にさらされた場合には成分(A)が溶融して隔膜を通して拡散し物質(B)と接触して非可逆的に変色するため、系が成分(A)の溶融温度以上の温度にさらされたことが確認できる。

この場合、成分(A)の溶融温度以上にさらされる時間が短いと、たとえ成分(A)が一度溶融して隔膜を通して拡散を始めても物質(B)と接触する前に再び固化してしまうため、物質(B)が変色するには至らない。

従って、隔膜を適当に選択することにより、物質(B)が変色に至るまでの時間を調整することができるので、系全体が所定の温度以上の温度にさらされた場合の温度と時間とに依存して変色が可能である。

さらに、溶融した成分(A)は不透過層(7)によりさえぎられ、接着層(6)に拡散透過することが

ないため、変色をより明瞭にすることが可能である。

本発明では低温保存物の保存管理を主たる目的としており、成分(A)の溶融温度は20℃以下を好ましい温度範囲と考えているため、成分(A)または物質(B)の層は使用時に隔膜上に積層しなければならない。

成分(A)または物質(B)の層を積層後直ちに所定の低温に保存しない場合には、成分(A)が溶融して拡散透過を始め、物質(B)を変色させ本来の目的にそぐわない。この場合、(A)層と(B)層との間には必ず隔膜が介在しなければならない。(A)の層と(B)の層の間に隔膜が介在しない場合、成分(A)の溶融拡散透過による時間制御という特徴が失われる。

本発明に使用する発色剤(1)と変色剤(3)の組合せ例は以下のごときものが例示される。

- (i) 電子供与性呈色性有機化合物(発色剤)と
酸類(フェノール性水酸基含有化合物、有機カルボン酸、無機固体酸等)(変色剤)

スピロピラン、3'-メトキシ-N-3,3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-ベンジルオキシフルオラン、1,2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン等がある。

フェノール性水酸基を有する化合物としては、モノフェノール類からポリフェノール類があり、更にその置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコシカルボニル基、ハロゲン等がある。これらの化合物を次に例示する。

ターシャリーブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ハイドロキノモノメチルエーテル、p-クロルフェノール、p-ブロモフェノール、o-クロルフェノール、o-ブロモフェノール、o-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-オキシ安息香酸メチル、3-イソプロピルカタコール、p-ターシャリーブチルカタコール、

- (ii) pH 指示薬(発色剤)と酸またはアルカリ(変色剤)

- (iii) 鉄化合物とフェノール性水酸基を有する多価ヒドロキシ化合物

本発明で使用する電子供与性呈色性有機化合物としては、ジアリールフタリド類、ポリアリールカルピノール類、ロイコオーラミン類、アシルオーラミン類、アリールオーラミン類、ローダミンBラクトム類、インドリン類、スピロピラン類、フルオラン類等がある。

これらの化合物を次に例示する。

クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ミヒラーヒドロール、クリスタルバイオレットカーピノール、マラカイトグリーンカーピノール、N-(2,3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-ベンゾイルオーラミン、N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン、ローダミンBラクトム、2-(フェニルイミノエタンジリデン)3,3-ジメチルインドリン、N-3,3-トリメチルインドリノベンゾス

4,4'-メチレンジフェニル、ビスフェノールA、1,2-ジオキシナフタレン、2,3-ジオキシナフタレン、クロルカタコール、ブロモカタコール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチル、没食子酸ヘキシル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、没食子酸セチル、没食子酸ステアシル、タンニン酸、フェノール樹脂等がある。

無機固体酸としては、シリカーアルミナ、シリカマгнеシア、ベントナイト、カオリン、フラーズアース、酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、アタパルガイト、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化鉛、塩化錫、二酸化砒素などがある。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カブロン酸などがある。

鉄化合物としては、ステアリン酸第2鉄、ミリスチン酸第2鉄、オレイン酸第2鉄などが用いら

れる。

フェノール性水酸基を有する多価ヒドロキシ芳香族酸又はそのエステルとしては、没食子酸、タンニン酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸ブチル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、没食子酸ステアシルなどがある。

ワックス状物質(2)としては所定温度以上の温度で熔融する物質であって、原則的に上述の発色剤(1)と変色剤(3)に対して不活性な物質を使用する。所定温度とは被検物(例えば冷凍食品等)を低温保存しなければならない最高の温度を云い、例えば、20℃より低い温度に保存しなければならない被検物用の温度指示シートの場合には、所定温度は20℃である。この温度は被検物の種類と要請される保存温度によってきまり、ワックス状物質はその温度に応じて任意に選定すればよい。通常20℃以下、特に10℃前後以下に保存されることが多く、その範囲に融点を有する物質から選定される。もちろん、この温度は限定的ではな

グリセリン、2-ウンデカノール等のアルコール類、トリプロモエタン、1,2-ジプロモエタン等のハロゲン化炭化水素類、モノエタノールアミン、エチレンジアミン等のアミン類、ギ酸、酢酸等の有機カルボン酸類、ジオキサン、ベンジルエーテル、エチルローナフチルエーテル等のエーテル類等が例示される。

これらのワックス状物質は発色剤と変色剤の種類、組み合わせおよび温度指示シートの形態等によって適宜選定すべきである。

例えば、発色剤(1)としてロイコ染料を使用し、変色剤(3)として有機カルボン酸を用いるとき、ワックス状物質として2-ウンデカノール、グリセリン等のアルコール類を使用すると、発色が抑制されるため、第1図および第2図に示すごとき態様での使用は好ましくない。逆にこれらのアルコール類はロイコ染料と有機カルボン酸で発色した物質(B)の消色に有効であるので、第3図に示すごとき態様での使用には有用である。

第3図に示すごとき態様で、物質(B)としてロ

イ。

本発明において使用されるワックス状物質としては例えば、ペンタデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、1-ヘプタデカン、1-オクタデカン等の脂肪族炭化水素、ドデシルベンゼン、 α -キシレン等の芳香族炭化水素化合物、トリカブリングリセリド、1-エライド-2,3-ジカブリングリセリド、1-リノレオ-2,3-ラウリングリセリド、2-オレオ-1,3-ジラウリングリセリド、1-ミリスト-2,3-ジオレイングリセリド、1-パルミト-2,3-ジオレイングリセリド、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸メチル、カブロン酸メチル、カブリン酸メチル、カブリン酸エチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸オキチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、カブロン酸ペンタデカン、コハク酸モノエチル、アジピン酸ジオクチル、安息香酸メチル、マレイン酸ジエチル、ペンタデシルアセテート等のエステル類、

イコ染料と有機カルボン酸の発色層を使用するとき、成分(A)のワックス状物質は前述のごとき、それ自体消色作用を有するものを用いてもよいが、他の消色作用を有する化合物を配合してもよい。これらの消色作用を有する化合物としては以下に例示するようなアルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族炭化水素類等がある。

アルコール類としては、1価アルコールから多価アルコール及びその誘導体がある。これらの化合物を次に例示する。

n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコール、n-ラウリルアルコール、n-ミリスチルアルコール、n-セチルアルコール、n-ステアリルアルコール、オレイルアルコール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビット等がある。

エステル類として、化合物を次に例示する。

酢酸アミル、酢酸オクチル、プロピオン酸ブチル、カブロン酸エチル、カプリル酸アミル、カプリン酸エチル、カプリン酸オクチル、カプリン酸ラウリル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸オクチル、ラウリン酸ラウリル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸ヘキシル、ミリスチン酸ステアリル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸ミリスチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、安息香酸ブチル、安息香酸アミル、安息香酸フェニル、アセト酢酸エチル、オレイン酸メチル、アクリル酸ブチル、シュウ酸ジブチル、マロン酸ジエチル、酒石酸ジブチル、セバチン酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、クエン酸トリエチル、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライド、ヒマシ油、ジオキシステアリン酸メチルエステル、12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル等がある。

ケトン類として、化合物を次に例示する。

ジエチルケトン、エチルブチルケトン、メチル

ヘキシルケトン、メチルオキシド、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール等がある。

エーテル類として、化合物を次に例示する。

ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等がある。

芳香族炭化水素類としては、p-キシレン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、メシチレン、シメン、5-メチル-3-イソブチルトルエン、ドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、メチルビフェニル、エチルビフェニル、ジエチルビフェニル、トリメチルビフェニル、ベンジルベンゼン、フェニルトリルメタン、キシリルフェニルメタン、ジトリルメタン、トリオクチルジフェニルメタン、トリベンジルジフェニル

メタン、トリルキシリルメタン、ジキシリルメタン、ジフェニルエタン、トリルフェニルエタン、ジキシリルエタン、フェニルイソプロピルフェニルエタン、トリルジイソプロピルフェニルエタン、トリメチルイソプロピルフェニルエタン、ジフェニルプロパン、ジトリルプロパン、フェニルトリルプロパン、フェニルキシリルプロパン、トリルキシリルプロパン、ジベンジルベンゼン、ジオクチルベンジルエチルベンゼン、ジベンジルトルエン、テトラヒドロナフチルフェニルメタン、テトラヒドロメチルナフチルフェニルエタン、テトラヒドロナフチルフェニルエタン、ナフチルフェニルメタン、メチルナフチルフェニルエタン等が例示される。

また、変色挙動に支障がない範囲において物質(B)の化合物群の一部を成分(A)の層に存在させることもできる。例えば、成分(A)がアルコール類、物質(B)が電子供与性呈色性有機化合物と固体無機酸の組合せにおいても、電子供与性呈色性有機化合物を成分(A)の層に存在させ、物質(B)

の層は無機固体酸のみとすることもできる。

拡散透過する隔膜(5)としては、所定温度で溶融する成分(A)が溶融した時、これを透過して物質(B)と接触させるものであればよく、例えば、紙、プラスチックフィルム、ノンウーブン等適宜のものを使用すればよい。その際、溶融物質の通過時間を適当にコントロールするため、穴の大きさ、密度、厚さ等を適当にコントロールしてもよい。またシリコン等、適当な処理剤で処理し、透過速度をコントロールしてもよい。

成分(A)および物質(B)の層は成分(A)および物質(B)を別の支持体に保持されたものなら何んでもよく、支持体としては隔膜と同様に紙、プラスチックフィルム、ノンウーブン等が用いられる。

成分(A)および物質(B)の層を積層する方法としては、該シートを使用中、各層が離れて成分(A)および物質(B)の接触がきまげられることの無い方法であれば何でもよいが、層間に接着剤層(5)を設けることが最も好ましい。例えば、成分(A)および物質(B)の層および隔膜が次々接着剤

で裏打されておれば、使用時に3層を積層すれば、そのままの状態で接着状態を保つ。

本発明温度指示シートセットにおいて、成分(A)および物質(B)を透過させない不透過層(7)は、使用時、成分(A)と物質(B)が不透過層の一方の側になるよう配置し、かつその反対面に接着層を設ける。これによって、成分(A)は溶融時、接着層に拡散することなく、変色を明瞭にする。

不透過層(7)としてはプラスチックフィルム、樹脂含浸紙、樹脂含浸不織布等であってよく、また成分(A)または物質(B)上にPVA水溶液、EVAラテックスを塗布乾燥して得られる樹脂薄膜であってもよい。

本発明温度指示シートセットは所望により、更に適当な保護層、例えば透明プラスチックフィルムなどを最上層に積層してもよい。

また、成分(A)、物質(B)および隔膜にはそれぞれ本発明の目的である物質(B)の非可逆的変色を妨げない範囲において、必要条件改良のための添加剤を添加することができる。このような添加

剤として、 OLX-5294 を $30\mu\text{m}$ 塗布し、変色シートを得た。予め 10°C および 20°C に保存された台紙に溶融シートの粘着加工面を貼り合わせ、該溶融シートの溶融成分塗布面に変色シートの粘着剤塗布面を貼り合わせ、直ちに 10°C および 20°C に保存し、変色シート発色面を観察した。

$10^\circ\text{C}\times 48$ 時間では、発色面に全く変化がなかったが、 20°C では3時間で僅かに変化(発色した色が発色前の色に戻る)し、10時間で約半分変色し、24時間でほとんど変色した。

実施例2~20

溶融成分、粘着剤、透過膜、不透過膜および観察温度を変更して実施例1と同様の実験を繰り返した。いずれの場合も溶融成分の融点以上の雰囲気では変色が進行し、融点以下の雰囲気では変色しなかった。結果はまとめて表に示す。

比較例1

不透過膜ポリゾールEVA-A D-5を塗布し、その他は実施例1と全く同様にて溶融シートおよび変色シートを得、貼り合わせ、 10°C および 20°C

の代表的なものは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機充填剤、顔料、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤等がある。

本発明の温度指示用シートセットを低温保存品に添付する方法としては、接着剤による貼付、低温保存品容器への直接接着などがある。

本発明の温度指示用シートセットが使用できる好ましい例としては、カマボコ、生メン、ヨーグルト、一夜漬、パック寿司などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

次に具体的に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

市販上質紙裏面に不透過膜ポリゾールEVA-A D-5を $5\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥後、ニカゾールTS-444を用いて粘着加工し、該上質紙表面に溶融成分 η -ウンデシルアルコールを $10\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し溶融シートを得た。市販感熱紙を加熱発色させ、発色裏面に透過膜(スミカフレックス830)を $5\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥後、該面に粘着剤ビニロー

0°C に保存した。 $10^\circ\text{C}\times 48$ 時間では全く変色しなかったが、 $20^\circ\text{C}\times 10$ 時間で僅かに変色が認められた。しかし、10時間以降、48時間まで観察したが、変色は全く進行せず、 $20^\circ\text{C}\times 48$ 時間でも僅かに変色した程度であった。

比較例2~8

溶融成分、粘着剤、透過膜、不透過膜および観察温度を変更して比較例1と同様の実験を繰り返した。いずれの場合も溶融成分の融点以上の雰囲気では変色が途中で止まり完全に変色せず、融点以下の雰囲気では全く変色しなかった。結果はまとめて表に示す。

試験に使用した材料は以下の通りである。

市販上質紙:コクヨ

市販感熱紙:本州製紙 SH-65BX-10

ポリゾール、ビニロール:昭和高分子(株)製

ニッセツ、ニカゾール:日本カーバイド工業

(株)製

スミカフレックス830:住友化学工業(株)製

ゴーセノール:日本合成化学工業(株)製

ボンコート:大日本インキ化学工業(株)製
モビニール:ヘキスト合成(株)製

表-1

実施例	溶融成分	塗布量 (g/m ²)	粘着剤	塗布厚 (μm)	隔 膜	塗布厚 (μm)	不透過層	塗布厚 (μm)
2	ミリスチン酸ノチル	8	ニッセツPE-300	5.5	ポリゾールP-300	2	ゴーセノールCH-14L	1.2
3	ノチルノニルケトン	1.2	ニッセツPC-501	4.3			モビニール184E	5
4	ペンタデカン酸エチル	7	ニッセツKP-440	2.5	ポリゾールP-25	3	ゴーセノールCL-03	4
5	ドーキシレン	1.5	ニッセツY-196B	5.2	ポリゾールEF-200	5	ゴーセノールCH-20	4
6	ドーキシレン	1.5	ニッセツY-196B	5.2	ポリゾールEF-200	2	ゴーセノールCH-20	4
7	ジオキサン	7	ニッセツPC-501	4.0	ポリゾールAP-604	3	ゴーセノールCL-03	2
8	アジピン酸ジオクチル	1.1	ニッセツPC-501	4.0	ボンコートG730	2	モビニール184E	8
9	ミリスチン酸エチル	1.0	ビニロールOLX-5294	5.5	ボンコートEC-840	5	モビニール184E	2.0
10	フタル酸ジノチル	1.0	ビニロールOLX-5294	5.5			モビニール184E	6.0
11	フタル酸ジノチル	1.0	ビニロールOLX-5294	3.0			モビニール184E	6.0
12	ケイ皮酸エチル	8	ビニロールOLX-5294	5.5	スミカフレックス 830	1.0	ゴーセノールCH-14L	1.5
13	カブロン酸テトラデシル	7	ニッセツPE-115	4.7	ポリゾールP-25	1.0	ゴーセノールCH-14L	5
14	エチルローナフチルエーテル	6	ニッセツPE-115	4.7	ポリゾールP-300	3	ゴーセノールCH-20	3
15	カブロン酸テトラデシル	1.5	ニッセツKP-440	4.0			ゴーセノールCL-03	3.5
16	ラウリン酸メチル	1.2	ニッセツKP-440	4.0	ポリゾールP-300	5	ゴーセノールCL-05	2.0
17	ミリスチン酸ブチル	8	ニッセツKP-440	4.0	ポリゾールP-300	2	ゴーセノールCL-05	2
18	ミリスチン酸ブチル	8	ニッセツKP-440	4.0	ポリゾールP-300	1.0	ゴーセノールCL-05	2
19	ベンジルアルコール	8	ニッセツPC-501	5.5			ゴーセノールCL-05	3
20	ジエチレングリコール	1.5	ビニロールOLX-5294	4.0	ポリゾールEF-200	8	モビニール184E	2.0

表-1 (続き)

	溶融成分	塗布量 (g/m ²)	粘着剤	塗布厚 (μm)	隔 膜	塗布厚 (μm)	不透過層	塗布厚 (μm)
実施例								
2 1	ジエチレングリコール	1 0	ビニロールOLX-5294	4 0	ポリゾールEF-200	8	モビニール184E	2 0
2 2	ジエチレングリコール	1 0	ビニロールOLX-5294	4 0	ポリゾールEF-200	8	モビニール184E	5 5
2 3	カブリン酸エチル	1 5	ニッセツPE-115	6 0	スミカフレックス 830	8	ゴーセノールGN-14L	8
2 4	安息香酸メチル	1 0	ニッセツPE-115	6 0	ボンコートEC-840	7	モビニール184E	4 0
2 5	ラウリン酸エチル	8	ニッセツPE-115	6 0			ゴーセノールGN-20	8
比較例								
2	p-キシレン	1 5	ニッセツY-196B	5 2	ポリゾールEF-200	5		
3	ジオサン	7	ニッセツPC-501C	4 0	ポリゾールAP-604	3		
4	アジピン酸ジオクチル	1 1	ニッセツPC-501	4 0	ボンコート8730	2		
5	ミリスチン酸ブチル	8	ニッセツKP-440	4 0	ポリゾールP-300	2		
6	ラウリン酸メチル	1 2	ニッセツKP-440	4 0	ポリゾールP-300	5		
7	ベンジルアルコール	8	ニッセツPC-501	5 5				
8	カブリン酸エチル	1 5	ニッセツPE-115	6 0	スミカフレックス 830	5		

表-2 (変色結果)

	全く変色しな かった条件	僅かに変色 した条件	約半分変色 した条件	殆んど変色 した条件
実施例				
2	10℃×48時間	20℃×6時間	20℃×10時間	20℃×16時間
3	"	20℃×4時間	20℃×6時間	20℃×10時間
4	"	15℃×8時間	15℃×16時間	15℃×24時間
5	"	15℃×4時間	15℃×6時間	15℃×9時間
6	"	15℃×2時間	15℃×3時間	15℃×5時間
7	5℃×48時間	15℃×4時間	15℃×6時間	15℃×9時間
8	"	15℃×2時間	15℃×4時間	15℃×6時間
9	"	15℃×3時間	15℃×6時間	15℃×10時間
10	"	10℃×1時間	10℃×3時間	10℃×8時間
11	"	10℃×1時間	10℃×2時間	10℃×3時間
12	"	10℃×8時間	10℃×10時間	10℃×16時間
13	0℃×48時間	10℃×13時間	10℃×16時間	10℃×20時間
14	"	10℃×6時間	10℃×10時間	10℃×24時間
15	"	10℃×1時間	10℃×2時間	10℃×4時間
16	"	10℃×3時間	10℃×8時間	10℃×16時間
17	"	5℃×2時間	5℃×6時間	5℃×16時間

表-2 (変色結果) (続き)

	全く変色しな かった条件	僅かに変色 した条件	約半分変色 した条件	殆んど変色 した条件
実施例				
18	0℃×48時間	5℃×6時間	5℃×16時間	5℃×24時間
19	-15℃×48時間	-10℃×3時間	-10℃×10時間	-10℃×24時間
20	"	-5℃×6時間	-5℃×16時間	-5℃×48時間
21	"	-5℃×16時間	-5℃×24時間	-5℃×48時間
22	"	-5℃×10時間	-5℃×16時間	-5℃×24時間
23	"	-10℃×10時間	-10℃×12時間	-10℃×13時間
24	"	-5℃×12時間	-5℃×16時間	-5℃×18時間
25	"	-5℃×6時間	-5℃×16時間	-5℃×24時間
比較例				
2	10℃×48時間	15℃×10時間	15℃×48時間	
3	5℃×48時間	15℃×24時間	15℃×48時間	
4	"	15℃×48時間		
5	0℃×48時間	5℃×16時間	5℃×48時間	
6	"	10℃×24時間	10℃×48時間	
7	-15℃×48時間	-10℃×48時間		
8	"	-10℃×24時間	-10℃×48時間	

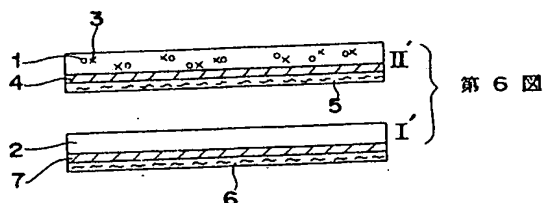
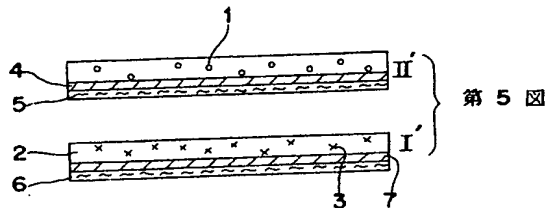
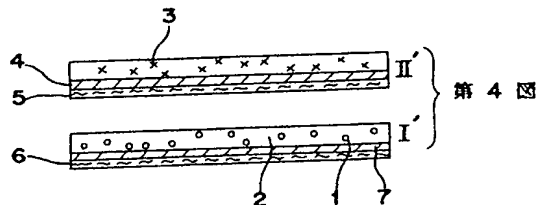
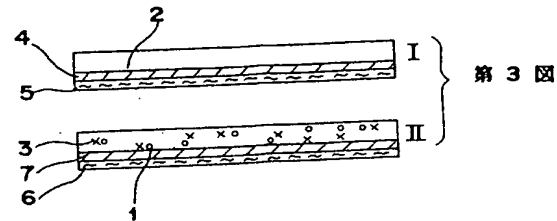
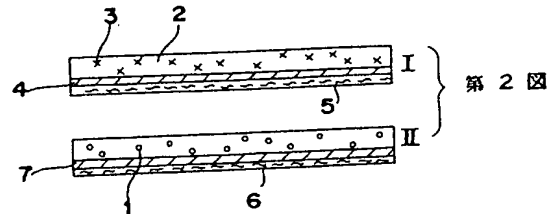
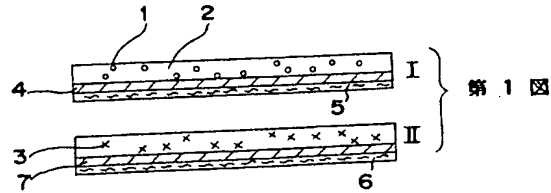
4. 図面の簡単な説明

第1図から第6図は本発明温度指示シートセットの基本的構成を示す模式的断面図である。

- (1) 発色剤 (2) ワックス状物質
- (3) 変色剤 (4) 隔膜
- (5) 接着剤の層 (6) 接着層
- (7) 不透過層

特許出願人 松本興産株式会社

代理人 弁理士 青山 孫 ほか2名



手続補正書 (自 発)

昭和59年4月19日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第 45986 号

2. 発明の名称

温度指示シートセット

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府八尾市渡川町2丁目1番3号

名称 松本興産株式会社

代表者 木村 五郎

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(6214) 青山 孫 ほか2名

5. 補正命令の日付 (自発)

59.4.21

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7.補正の内容

(1)明細書第8頁第3～4行、「隔膜()」とあるを「隔膜(4)」に訂正する。

(2)同第9頁下から第8行、「(4)が自体」とあるを「(4)自体が」に訂正する。

(3)同第10頁第1行、「不透過層を」とあるを「不透過層(7)を」に訂正する。

(4)同第13頁下から第8行、「シート〔II'〕」とあるを「シート〔II' 〕」に訂正する。

(5)同第21頁第1行、「2-ウンデカノール」の後に「、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール」を挿入する。

(6)同第21頁第7行、「テル類」の後に「、メチルノニルケトン等のケトン類」を挿入する。

(7)同第32頁表-1中、実施例2の「粘着剤」の欄、「ニッセツPE-300」とあるを「ニッセツPE-115」に訂正する。

(8)同第32頁表-1中、実施例10の「粘着剤」の欄、「ビニロールOLX5294」とあるを「ビニロールOLX-5294」に訂正する。

(9)同第33頁表-1(続き)中、比較例3の「粘着剤」の欄、「ニッセツPC-501C」とあるを「ニッセツPC-501」に訂正する。

以 上